

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07197040 A**

(43) Date of publication of application: **01.08.95**

(51) Int. Cl

C10G 67/06

// C10G 25/05

C10G 45/08

(21) Application number: **05351216**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(22) Date of filing: **30.12.93**

(72) Inventor: **HAYASHI IKUTAKA
HAMAYA TOSHIKI
MIURA TADASHI**

(54) **METHOD FOR IMPROVING QUALITY OF
PETROLEUM DISTILLATE**

CONSTITUTION: A petroleum distillate is hydrogenated in the presence of a hydrogenation catalyst to give an oil with a sulfur content of 0.4wt.% or lower and a Saybolt color of -10 or lower, which is brought into contact with a porous material.

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the quality of a petroleum distillate at a low cost and to obtain an oil with a low sulfur content and a good hue.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-197040

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl.⁶
C 10 G 67/06
// C 10 G 25/05
45/08

識別記号 庁内整理番号
2115-4H
6958-4H
Z 2115-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平5-351216

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(22)出願日 平成5年(1993)12月30日

(72)発明者 林 郁季

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 浜谷 敏樹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 三浦 正

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 久保田 耕平 (外2名)

(54)【発明の名称】 石油蒸留物の高品質化方法

(57)【要約】

【目的】 石油蒸留物を経済的に高品質化し、イオウ分が少なく且つ色相の良い製品を得る方法を提供すること。

【構成】 石油蒸留物を、その中に含まれるイオウ分を除去するために、水素化処理触媒の存在下で水素化処理して、イオウ分が0.4重量%以下でセイボルトカラー値が-10以下の水素化処理油を生成させた後、得られた水素化処理油を多孔性物質と接触させることを特徴とする石油蒸留物の高品質化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石油蒸留物を、その中に含まれるイオウ分を除去するために、水素化処理触媒の存在下で水素化処理して、イオウ分が0.4重量%以下でセイボルトカラー値が-10以下の水素化処理油を生成させた後、得られた水素化処理油を多孔性物質と接触させることを特徴とする石油蒸留物の高品質化方法。

【請求項2】 該多孔性物質が、流動接触分解工程から得られるゼオライトと固体酸物質からなる廃触媒である請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、石油蒸留物の高品質化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 石油蒸留物を高品質化するために、水素化処理によりその中に含まれるイオウ分を除去することは知られている。この水素化処理は、従来は、40 kg/cm²以下の圧力下、350°Cより低い温度条件で行われている。しかし、このような従来の水素化処理では、その低イオウ化には限界があり、脱硫率を向上させるために反応温度を上げると、得られる処理油の色相が著しく悪化するという問題があった。そこで、石油蒸留物の色相悪化を伴わずに低イオウ化するために、石油蒸留物を2段階の水素化処理工程で処理する方法が提案されている（特開平3-86793号、特開平5-39492号、特開平5-78670号）。これらの方では、イオウ分が少なくしかも色相の良好な製品が得られるものの、2段階の水素化処理工程を採用することから、その処理コストが高く、経済性の点で未だ満足し得るものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、石油蒸留物を経済的に高品質化し、イオウ分が少なくかつ色相の良好な製品を得る方法を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、石油蒸留物を、その中に含まれるイオウ分を除去するために、水素化処理触媒の存在下で水素化処理して、イオウ分が0.4重量%以下でセイボルトカラー値が-10以下の水素化処理油を生成させた後、得られた水素化処理油を多孔性物質と接触させることを特徴とする石油蒸留物の高品質化方法が提供される。

【0005】 本発明で用いる原料油は、イオウ分を含む石油蒸留物であり、原油の常圧又は減圧蒸留により得られる蒸留物の他、流動接触分解（FCC）油の蒸留物、熱分解油の蒸留物等が挙げられる。これらの石油蒸留物は単独又は混合物の形で用いられる。本発明で用いる好

ましい原料油は、自動車軽油等として使用される石油蒸留物であり、150~400°C、好ましくは200~340°Cの蒸留性状を有するものである。これらの石油蒸留物は、イオウ分を含み、そのイオウ分は、通常、0.1~2重量%、好ましくは0.8~1.2重量%の範囲にある。もちろん、石油蒸留物によっては、前記範囲よりイオウ分の多いものや、少ないものがあるが、本発明で用いる石油蒸留物は、どのような石油蒸留物であってもよい。

10 【0006】 本発明によれば、原料油は、その中に含まれているイオウ分を除去するために、2つの異った処理工程で処理される。即ち、本発明では、第1段階の処理工程として水素化処理工程を採用する。この水素化処理工程では、高い脱硫率で原料油中のイオウ分を除去するために、イオウ分に関しては、0.4重量%以下と低イオウ分であるが、一方、色相に関しては、セイボルトカラー値が-10以下と、色相悪化した水素化処理油を生成させる。本発明では、第2段階の処理工程として、多孔性物質を用いる吸着処理工程を採用する。この吸着処理工程では、前記水素化処理で得られた水素化処理油中の色相悪化の原因となる物質（色相悪化物質）を除去し、セイボルトカラー値が0以上、好ましくは5以上、さらに好ましくは15以上に高められた処理油を生成させる。このような2段階の処理工程により、石油蒸留物から低イオウ分でありながら、色相の良好な製品を得ることができる。

【0007】 次に、本発明で用いる各段階の処理工程について説明する。

（第1段階） 第1段階の処理工程は、水素化処理工程からなる。この水素化処理工程は、前記したように原料油のイオウ分を色相悪化物質の副生を伴いながら低減下させることを主目的とするものである。その温度は、通常、280~480°C、好ましくは300~400°C、より好ましくは330~380°Cであり、圧力は、通常、5~100 kg/cm²、好ましくは10~80 kg/cm²、より好ましくは15~40 kg/cm²である。液空間速度（LHSV）は、通常、0.5~10 h⁻¹、好ましくは1~8 h⁻¹、より好ましくは2.0~4.0 h⁻¹であり、水素ガス/原料油比率は、通常、5.0~45.0 m³/k l、好ましくは8.0~16.0 m³/k lである。水素化処理触媒としては、従来公知のもの、例えば、多孔性担体に、V, Mo, W, Ni, Co, Pd, Pt, Re, Ru, Rh等の水素化活性金属種を担持させたものが用いられる。多孔性担体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、アルミナシリカ、アルミナチタニア、アルミナボリア、アルミナジルコニア、シリカマグネシア等が用いられる。特に、アルミナに担持させたNi-Mo、Co-Mo、Ni-Co-Mo、Ni-W等の触媒の使用が好み。担体上に担持された水素化活性金属は、金属

状、酸化物状、硫化物状等の形態であることができる。全触媒中の各活性金属量は、酸化物として、1～30重量%、好ましくは3～22重量%である。

【0008】この水素化処理工程においては、石油蒸留物中のイオウ分が高率で除去される。この工程は、得られる水素化処理油中のイオウ分が0.4重量%以下、好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下の低イオウ分になるように実施される。石油蒸留物に含まれているイオウ分をこのような水素化処理工程により高脱硫率で低イオウ化するときには、色相悪化物質が副生し、得られる水素化処理油は、その色相が、セイボルトカラー値で、通常、-10以下、特に-15以下と悪化されたものである。本発明では、このような色相悪化物質を含む水素化処理油は、そのままあるいは必要に応じてストリッピング処理して水素化処理油中の軽質分を除去した後、第2段階の吸着処理工程に付される。本発明の場合、水素化処理油中の沸点範囲が250℃以下、好ましくは300℃以下の留分をストリッピングにより分離するのが好ましい。本発明者らの研究によれば、このストリッピングにより分離された軽質留分は、色相の良好なもので、その色相はセイボルトカラー値で10以上と高く、そのまま製品として使用可能なものである。しかも、そのようにして軽質留分を分離するときには、第2段階の吸着工程へ送る水素化処理油の供給量が減少することから、第2段階の処理負担が軽減されるという利点がある。

【0009】(第2段階) 第2段階の処理は、多孔性物質を吸着剤として用いる吸着処理工程で、第1段階で得られた色相悪化した水素化処理油から色相悪化物質を吸着除去し、色相の改善された製品を得る工程である。吸着剤としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、活性炭、活性白土、ゼオライト、固体酸物質及びそれらの混合物等の多孔性物質が用いられる。一般的には、平均細孔径が3～1000Å、好ましくは5～300Åの多孔性物質が用いられる。また、その表面積は50m²/g以上、好ましくは100m²/g以上である。固体酸としては、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカーチタニア、アルミナーマグネシア、アルミニアルコニア、アルミナーチタニア、アルミナーポリア、シリカーアルミナーマグネシア、シリカーアルミナージルコニア等が挙げられる。その酸性質としては、焼成品での全酸量が0.05～1.0mmol/gで、強酸の割合が5～70%であるのが好ましい。なお、本明細書における全酸量及び強酸量は、以下のようにして測定されたものである。

(全酸量及び強酸量の測定) 試料1gを400℃、1×10⁻⁴トールの条件下に4時間保持した後、アンモニアガスを吸着させ、その際に発生する吸着熱を測定し、その吸着熱からアンモニア吸着量を測定し、その測定結果から全酸量及び強酸量を算出した。この場合、吸着熱が

70kcal/mol以上の酸量を全酸量として、吸着熱が95kJ/mol以上の酸量を強酸量とした。ゼオライトとしては、従来公知の各種の結晶性シリケート、例えば、結晶性アルミノシリケート、結晶性シリカライト、骨格構造に金属を含有するアルミノメタロシリケート(例えば、結晶性アルミノガロシリケート等)等が挙げられる。ゼオライトにおけるカチオンとしては、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属等を挙げることができる。ゼオライトの平均細孔径は、3～20Å、好ましくは5～18Åである。

【0010】本発明で用いる吸着剤としては、ゼオライトと固体酸物質との混合物の使用が好ましい。固体酸物質としては、特に、シリカーアルミナの使用が好ましい。この場合、ゼオライトの含有率は、混合物中、10～50wt%、好ましくは20～40wt%である。このような混合物は、重質油の流動接触分解(FCC)用触媒組成物として用いられているが、本発明では、市販のFCC触媒組成物を吸着剤として用いることができる。また、本発明では、使用済みFCC触媒組成物を吸着剤として有利に用いることができる。この使用済みFCC触媒組成物は、これを空気中において、450～700℃、好ましくは550～600℃の温度に加熱し、その触媒組成物中に含まれている炭素質物質を燃焼除去することにより、またFCCの再生塔からの抜出し触媒をそのまま本発明における吸着剤として有利に用いることができる。

【0011】第1段階の水素化処理工程で得られた水素化処理油の吸着処理は、その水素化処理油を吸着剤と接触させることによって実施される。吸着処理温度は、20～250℃、好ましくは30～200℃である。吸着処理の操作圧は、0～100kg/cm²G、好ましくは2～50kg/cm²Gである。一般的には、水素化処理油を液相に保持する温度と圧力の条件が採用される。接触時間は、0.1～100分、好ましくは1～60分である。水素処理油と吸着剤とを接触させる吸着床の方式は、固定床、懸濁床、沸とう床等の各種の方式であることができる。

【0012】本発明による水素化処理油の吸着処理においては、水素化処理油中の色相悪化物質が吸着剤により吸着除去される。本発明者らの研究によると、この色相悪化物質は、水素化処理工程で新しく副生したもので、原料油である石油蒸留物には本来含まれていない多環芳香族化合物からなるものであるが、その含有量は非常に少なく、水素化処理油中、通常は、5wtppm以下という微量であり、吸着剤により経済性良く吸着除去し得ることが判明した。この吸着処理工程は、高温高圧を要する水素化処理工程とは異なり、簡単な装置で実施し得ることから、その処理コストは一般的に低い上に、本発明の場合は、吸着除去をすべき色相悪化物質の含有量が微量であることから、小型の装置の使用でその目的を十

分に達成することができる。この吸着処理により、セイボルトカラー値が0以上、特に5以上の色相の良好な製品油を得ることができる。

【0013】 次に、本発明の好ましい実施態様について、図面により説明する。図1は本発明の1つの好ましい実施態様についてのフローシートを示す。図1において、1は水素化処理装置、2は気液分離器、3はストリッパー、4は吸着塔、4'は切替用吸着塔、5は加熱炉、7、20は熱交換器を示す。図1において、原料油はライン8及びポンプ6を通り、さらに熱交換器7及びライン10を通って、ライン9からの水素ガスとともに加熱炉5に導入され、ここで所定温度に加熱された後、水素化処理装置1に導入され、水素化処理を受ける。水素化処理装置1からライン11を通って抜出された水素化処理油と水素ガスとの混合物は、熱交換器7を通り、ここで原料油との間で熱交換され、所定の温度まで冷却された後、気液分離器2に導入され、ここで気液分離される。分離されたガス成分はオフガスとしてライン12を通り排出される。一方、水素化処理油は、ライン13を通りストリッパー3に導入され、ここで軽質分がライン14を通り分離され、水素化処理油がライン15を通り抜出される。ストリッパー3からライン16に入られ、ここでライン17を通り熱交換器16に導入される冷却媒体との間の熱交換により所定温度に冷却された後、バルブ18を通り、吸着塔4に導入される。この吸着塔4において水素化処理油中の色相悪化物質が吸着除去される。吸着塔4からは、バルブ19及びライン22を通りイオウ分が少なくかつ色相の良好な高品質の製品油が抜出される。なお、4'は切替用の吸着塔であり、吸着塔4が飽和吸着に達したときに、バルブ操作により、ライン15を通る水素化処理油をこの吸着塔で処理し、その間に吸着塔4を再生処理に付す。

【0014】 吸着塔4は、ペレット状の吸着剤を充填した固定床方式のものであり、その操作温度は、20~250°C、好ましくは30~200°Cであり、操作圧力は0~100kg/cm²G、好ましくは2~50kg/cm²Gである。また、その液空間速度(LHSV)は、0.5~600hr⁻¹、好ましくは1.0~100hr⁻¹である。

【0015】

【発明の効果】 本発明によれば、水素化処理工程と吸着処理工程との組合せを採用したことにより、石油蒸留物から、低イオウ化されしかも色相の良好な高品質の製品油を経済性よく得ることができる。本発明の方法は、低イオウ分であることが要求される自動車用軽油の生産プロセスとして有利に適用される。

【0016】

【実施例】 次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0017】実施例1~2

原料油として、直留軽油90重量%と分解軽油10重量%との混合油を用いた。この混合油の比重(15/4°C)は0.853であり、イオウ分を1.06重量%含有するものであった。また、この混合油の蒸留開始点は202°Cであり、蒸留終点は362°Cであった。前記原料油を図1に示したフローに従って水素化処理と吸着処理からなる2段階の処理に付した。その処理条件と処理結果を表1に示す。

10 【0018】 なお、前記の処理において、気液分離器2及びストリッパー3の操作条件を示すと、次の通りである。

(気液分離器2)

(1) 気液分離温度: 230°C

(2) 気液分離圧力: 13kgG/cm²

(ストリッパー3)

(1) 塔頂温度: 200°C

(2) 塔頂圧力: 2気圧

(3) 軽質分除去率: 38重量%

20 (対供給水素化処理油)

(4) 軽質分の性状

セイボルトカラー値: +30

イオウ分 : 0.04重量%

【0019】 また、表1に示した吸着剤A及びBの具体的な内容を次の通りである。

(吸着剤A) モレキュラーシーブ 13X (粒径1.6mm、細孔径10Å)

(吸着剤B) FCC廃触媒 (比表面積 162m²/g、細孔容積0.3ml/g)

30 【0020】

【表1】

実施例番号		実施例1	実施例2
水素化処理	条件		
	触媒	Co-Mo	Co-Mo
	圧力(kg/cm ²)	13	13
	反応温度(℃)	345	345
	LHSV(hr ⁻¹)	3.0	3.0
	H ₂ ガス量(m ³) ^{*1}	80	80
	処理油の性状		
	イオウ分(重量%)	0.20	0.20
	セボン外かご-値	<-16	<-16
吸着処理	条件		
	吸着剤	A	B
	圧力(kg/cm ²)	3	3
	温度(℃)	100	100
	LHSV(hr ⁻¹)	2	2
	処理油の性状		
イオウ分(重量%)	0.20	0.20	
	セボン外かご-値	+17	+18

* 1 原料油 1 k l 当りのH₂ガス量 (m³)

*

* 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の1つの実施態様についてのプロセスを示す。

【符号の説明】

- 1 水素化処理装置
- 2 気液分離器
- 3 ストリッパー
- 4 吸着塔
- 4' 吸着塔(切替用)
- 5 加熱炉
- 7、20 热交換器

